

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-033992  
(43)Date of publication of application : 09.02.2001

(51)Int.CI. G03G 5/05  
G03G 5/06

(21)Application number : 11-210043 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD  
(22)Date of filing : 26.07.1999 (72)Inventor : FUJII TETSUYA

MIYAOKA SEIJI  
HIGASHIDA OSAMU  
KANEKO SUSUMU  
SAKIO SUSUMU

## (54) COATING FLUID FOR CHARGE GENERATIGN LAYER AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a coating fluid for the charge generating layer superior in productivity and coatability and long in coating fluid life and high in sensitivity and to provide a electrophotographic photoreceptor formed by using it.

**SOLUTION:** The charge generating layer of the electrophotographic photoreceptor is obtained by dispersing a phthalocyanine composition into an organic solvent and applying it, and this phthalocyanine has at least 2 main diffraction peaks in 24.0° and 27.2° in Bragg ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) angles in the X-ray diffraction spectra using CuK $\alpha$ , and the organic solvents to be used for the charge generating layer of the electrophotographic photoreceptor is a mixture of at least 2 kinds of solvents of that having no hydrogen bond and that of capable of forming the hydrogen bond.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-33992

(P2001-33992A)

(43)公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 5/05  
5/06

識別記号

1 0 2  
3 7 1

F I

G 0 3 G 5/05  
5/06

テマコート(参考)

1 0 2 2 H 0 6 8  
3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平11-210043

(22)出願日

平成11年7月26日(1999.7.26)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 藤井 敬也

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 宮岡 清二

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電荷発生層用塗液及びそれを用いた電子写真感光体

(57)【要約】

【課題】 生産性、塗工性に優れ、長い塗液寿命を持つ高い感度を有した電荷発生層用塗液及び電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 電荷発生層にC u K  $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の少なくとも $24.0$ 度及び $27.2$ 度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物を有機溶媒に分散し塗布する電子感光体において、少なくとも水素結合をしない有機溶媒と水素結合できる有機溶媒2種類以上を用いる電荷発生層用塗液並びにこの電荷発生層用塗液を用いた電子写真感光体。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電荷発生層にC<sub>x</sub>U<sub>y</sub>K<sub>z</sub>のX線回折スペクトルにおいて、ラグ角(2θ±0.2度)の少なくとも24.0度及び27.2度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物を有機溶媒に分散し塗布する電子感光体において、少なくとも水素結合をしない有機溶媒と水素結合できる有機溶媒2種類以上を用いる電荷発生層用塗液。

【請求項2】 水素結合をしない有機溶媒が炭素数6以上の飽和炭化水素からなる請求項1記載の電荷発生層用塗液。

【請求項3】 水素結合できる有機溶媒がアルコールからなる請求項1又は2記載の電荷発生層用塗液。

【請求項4】 水素結合できる有機溶媒が1価アルコール及び2価アルコールからなる請求項1又は2記載の電荷発生剤用塗液。

【請求項5】 フタロシアニン組成物がオキソチタニルフタロシアニンを含む請求項1、2、3又は4記載の電荷発生用塗液

【請求項6】 フタロシアニン組成物がオキソチタニルフタロシアニンと中心金属にTi以外の金属を持つフタロシアニン混晶物の請求項1、2、3又は4記載の電荷発生層用塗液。

【請求項 7】 請求項 1～6 記載の電荷発生層用塗液を用いた電子写真感光体。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体及び電荷発生層用塗液に関する。

[0002]

【従来の技術】従来の電子写真感光体として、アルミニウム等の導電性基板の上に $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度のセレン(Se)膜を真空蒸着法により形成したものがあるが、このSe感光体は、波長 $500\text{ nm}$ 付近までしか感度を有していない等の問題がある。また、導電性基板の上に $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度のSe層を形成し、この上に更に数 $\mu\text{m}$ のセレン-テルル(Se-Te)合金層を形成した感光体があるが、この感光体は上記Se-Te合金のTeの含有率が高い程、分光感度が長波長にまで伸びる反面、Teの添加量が増加するにつれて表面電荷の保持特性が不良となり、事実上、感光体として使用できなくなるという重大な問題がある。

【0003】また、アルミニウム基板の上に $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度のクロロシアンブルー又はスクワリリウム酸誘導体をコーティングして電荷発生層を形成し、この上に絶縁抵抗の高いポリビニルカルバゾール又はビラゾリン誘導体とポリカーボネート樹脂との混合物を、 $10\sim20\text{ }\mu\text{m}$ コーティングして電荷輸送層を形成した所謂複合二層型の感光体もあるが、この感光体は $700\text{ nm}$ 以上の光に対して感度を有していないのが実状である。

【0004】近年、この複合二層型の感光体において、上記欠点を改善した、即ち、半導体レーザ発振領域800 nm前後に感度を有する感光体が多く報告されており、これらのうち多くのものが、電荷発生材料としてフタロシアニン顔料を用い、その膜厚0.5～1 μm程度の電荷発生層上に、ポリビニルカルバゾール、ピラゾリン誘導体又はヒドラゾン誘導体とポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂との絶縁抵抗の高い混合物を、10～20 μmコーティングして電荷輸送層を形成し複合二層型の感光体を形成している。フタロシアニン類は、中心金属の種類により吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、結晶型によってもこれらの物性には差があり、同じ中心金属のフタロシアニンでも、特定の結晶型が電子写真用感光体用に選択されている例がいくつか報告されている。例えば、チタニルフタロシアニンには種々の結晶型が存在し、その結晶型の違いによって帶電性、暗減衰、感度等に大きな差があることが報告されている。

20 【0005】特開昭59-49544号公報には、オキソチタニルフタロシアニンの結晶形としては、プラック角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の9.2度、13.1度、20.7度、26.2度、27.1度に強い回折ピークを与えるものが好適であることが示されており、X線回折スペクトル図が示されている。この結晶型のチタニルフタロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特性は、暗減衰(DDR)：8.5%、感度(E<sub>1/2</sub>)：0.57 lux·secである。また、特開昭59-166959号公報には、オキソチタニルフタロシアニンの蒸着膜をテトラヒドロフランの飽和蒸気中に1～24時間放

30 置し、結晶型を変化させて、電荷発生層としている。X線回折スペクトルは、ピークの数が少なく、かつ幅が広く、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の7.5度、12.6度、13.0度、25.4度、26.2度及び28.6度に強い回折ピークを与えることが示されている。この結晶型のオキソチタニルフタロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特性は、暗減衰(DDR) : 86%、感度( $E_{1/2}$ ) : 0.7 lux·secである。

【0006】また、特開平2-198452号公報には、オキソチタニルフタロシアニンの結晶型としては、

40 ブラック角 ( $2\theta \pm 0.2$  度) の 27.3 度に主たる回折ピークを有するものが高感度 ( $1.7 \text{ mJ/m}^2$ ) であり、その製造法として、水とジクロロベンゼン混合液中で、 $60^\circ\text{C}$  で 1 時間、加熱攪拌することが示されている。また、特開平 2-256059 号公報には、チタニルフタロシアニンの結晶型として、ブラック角 ( $2\theta \pm 0.2$  度) の 27.3 度に主たる回折ピークを有するものが高感度 ( $0.62 \text{ lux}\cdot\text{sec}$ ) であり、その製造法として、室温下で 1, 2-ジクロロエタン中で攪拌することが示されている。また、特開昭 62-194257

ており、例えば、オキソチタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンの混合物等を電荷発生材料として用いることが示されている。

【0007】このように、フタロシアニン類は、結晶型の違いによって電子写真特性が大きく異なり、その結晶型が電子写真感光体としての性能を左右する重要な因子であり、なかでもオキソチタニルフタロシアニンは、結晶型変換によって非常に感度が違った電荷発生材料を与える。一方これらフタロシアニンは有機溶剤に曝されることで結晶型変化するため、結晶安定性に優れ、また、塗料としての沈降し難い安定な溶剤の選択が要求される。

【0008】特開昭59-49544号公報では、溶媒に酢酸ブチル-ソロソルブアセテート、n-ブタノール-酢酸ブチル-ソロソルブアセテート等の混合溶媒を用いているが、安価に特性の良い電子写真感光体を大量に生産する要求が高まっており、更に生産性、安定性の高い特性を有する電荷発生層用塗液が必要となってきてている。また、特開平6-123987号公報では、溶媒にテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランを主としてブロビレングリコールメチルエーテルアセテート、アニソール、アセチルアセトン、ジオキサン、ジメトキシメタン等の混合溶媒を用いているがこれら溶媒を用いていると経日的にフタロシアニンの結晶型が変化し、電子写真感光体特性が劣化するという問題があった。そのため、優れた特性及び安定性を示すフタロシアニン組成物並びにそれを安定に製造することができる電荷発生層用塗液の組成確立が望まれていた。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生産性、塗工性に優れ、長い塗液寿命を持つ高い感度を有した電荷発生層用塗液及び電子写真感光体を提供するものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、電荷発生層にCuK $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の少なくとも24.0度及び27.2度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物を有機溶媒に分散し塗布する電子感光体において、少なくとも水素結合をしない有機溶媒と水素結合できる有機溶媒2種類以上を用いる電荷発生層用塗液に関する。また、本発明は、水素結合をしない有機溶媒が炭素数6以上の飽和炭化水素からなる前記電荷発生層用塗液に関する。また、本発明は、水素結合できる有機溶媒がアルコールからなる前記電荷発生層用塗液に関する。また、本発明は、水素結合できる有機溶媒が1価アルコール及び2価アルコールからなる前記電荷発生層用塗液に関する。

【0011】また、本発明は、フタロシアニン組成物がオキソチタニルフタロシアニンを含む前記電荷発生層用

塗液に関する。また、本発明は、フタロシアニン組成物がオキソチタニルフタロシアニンと中心金属にTi以外の金属を持つフタロシアニン混晶物の前記電荷発生層用塗液に関する。また、本発明は、前記の電荷発生層用塗液を用いた電子写真感光体に関する。

#### 【0012】

【発明実施の形態】本発明の電荷発生層用塗液は、電荷発生層にCuK $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の少なくとも24.0度及び27.2度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物を有機溶媒に分散し塗布する電子感光体において、少なくとも水素結合をしない有機溶媒と水素結合できる有機溶媒2種類以上を用いるものである。

【0013】本発明におけるフタロシアニン組成物は、公知のY型オキソチタニルフタロシアニンを使うことができる。Y型オキソチタニルフタロシアニンは、一般に購入することができ、独国SYNTEC社より、ST10/10.2等の商品名で供給される。また、本発明におけるフタロシアニン組成物は、中心金属にチタン以外の元素を有するフタロシアニンの混晶物にも適用できる。混晶物は、特開平4-372663、特開平8-350992等の製法で得ることができる。

【0014】本発明の電子写真感光体は、導電性基材上に、有機光導電性物質として、フタロシアニン組成物を有する光導電層を設けたものである。本発明における導電性基材としては、例えば、金属板(アルミニウム、アルミニウム合金、鋼、鉄、銅等)、金属化合物板(酸化スズ、酸化インジウム、酸化クロム等)、導電性粒子(カーボンブラック、銀粒子等)などを適当なバインダーと共にプラスチックの上に被覆した基体、プラスチック、紙、ガラス等に蒸着やスパッタリング等で導電性を付与したものなどが挙げられる。また、これらの基体の形状としては、例えば、円筒状、シート等が挙げられるが、これらの形状、寸法、表面粗度等には特に制限はない。本発明における光導電層は、有機光導電性物質を含む層であり、例えば、有機光導電性物質の被膜、有機光導電性物質及び結合剤を含む被膜、電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型被膜等が挙げられる。

【0015】本発明における有機光導電性物質としては、前記した本発明のブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の少なくとも24.0度及び27.2度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物が必須成分として用いられ、さらに公知のものを併用することができる。また、本発明における有機光導電性物質としては、フタロシアニン組成物に電荷発生物質(電荷を発生する有機顔料)及び/又は電荷輸送性物質を併用することが好ましい。なお、上記電荷発生層には、フタロシアニン組成物及び/又は電荷発生物質(電荷を発生する有機顔料)が含まれ、電荷輸送層には電荷輸送性物質が含まれる。

【0016】電荷発生物質(電荷を発生する有機顔料)

としては、例えば、アゾキシベンゼン系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、ベンズイミダゾール系、多環キノン系、インシゴイド系、キナクリドン系、ペリレン系、メチレン系、 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、 $\delta$ 型、 $\varepsilon$ 型、 $\zeta$ 型等の各種結晶構造を有する無金属タイプ又は金属タイプのフタロシアニン系などの電荷を発生することが知られている顔料が挙げられる。これらの顔料は、例えば、特開昭47-37543号公報、特開昭47-37544号公報、特開昭47-18543号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭48-43942号公報、特開昭48-70538号公報、特開昭49-1231号公報、特開昭49-105536号公報、特開昭50-75214号公報、特開昭53-44028号公報、特開昭54-17732号公報等に開示されている。

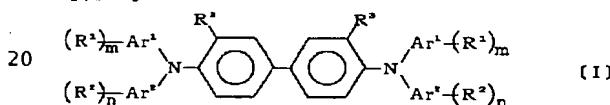
【0017】また、特開昭58-182640号公報及びヨーロッパ特許公開第92.255号公報等に開示されている、 $\tau$ 、 $\tau'$ 、 $\eta$ 及び $\eta'$ 型無金属フタロシアニンも使用可能である。このようなものの他に、光照射により電荷担体を発生する有機顔料はいずれも使用することができる。

【0018】電荷輸送性物質としては、高分子化合物では、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルビレン、ポリビニルインドロキソキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン等が挙げられ、低分子化合物のものではフルオレノン、フルオレン、2, 7-ジニトロ-9-フルオレノン、4H-インデノ(1, 2, 6)チオフェン-4-オン、3, 7-ジニトロ-ジベンゾチオフェン-5-オキサイド、1-ブロムビレン、2-フェニルビレン、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、3-フェニルカルバゾール、3-(N-メチル-N-フェニルヒドラゾン)メチル-9-エチルカルバゾール、2-フェニルインドール、2-フェニルナフタレン、オキサジアゾール、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、p-(ジメチルアミノ)ースチルベン、2-(4-ジプロビルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)-1, 3-オキサゾール、2-(4-ジメチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1, 3-オキサゾール、2-(4-ジプロビルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1, 3-オキサゾール、2-(4-ジプロビルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1, 3-

-オキサゾール、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリデン、トリフェニルアミン、これらの誘導体、4-N'、N'-ジフェニルアミノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、4-N'、N'-ジトリルアミノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、N, N, N', N'-テトラフェニルベンジン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-ベンジン、N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-ベンジン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-ベンジン、N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-トリジン、1, 1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、これらの誘導体等が挙げられる。

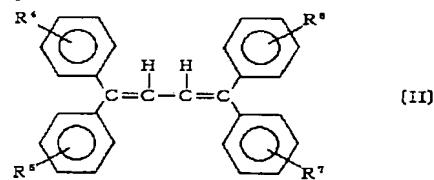
【0019】上記した電荷輸送性物質の中で、ベンジン誘導体、ブタジエン誘導体等が好ましく、その中でも一般式【I】

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を示し、2個のR<sup>3</sup>は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を示し、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、各々独立に、アリール基を表し、m及びnは、各々独立に、0~5の整数である)で表されるベンジン誘導体、一般式【II】

## 【化2】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ジ低級アルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基を示す)で表されるブタジエン誘導体等がより好ましいものとして挙げられる。

【0020】前記一般式【I】において、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、iso-ブロビル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、iso-ブロボキシ基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。フルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、トリフルオロ

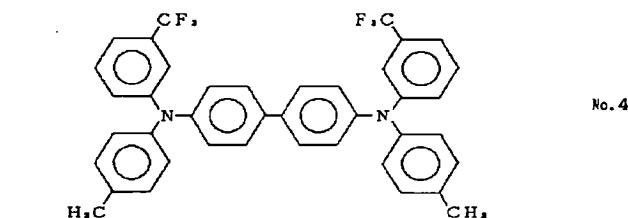
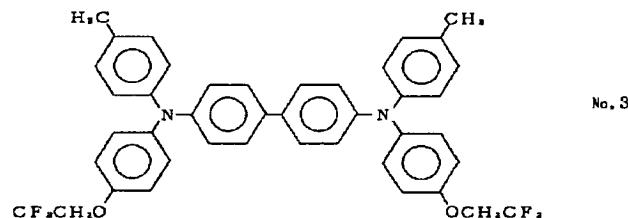
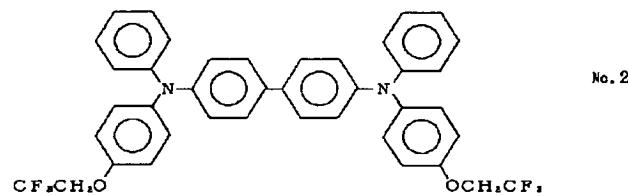
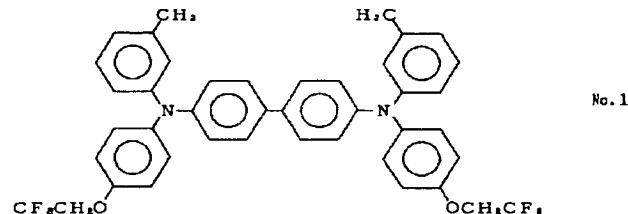
エチル基、ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。フルオロアルコキシ基としては、例えば、トリフルオロメトキシ基、2, 2-ジフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、1H、1H-ペンタフルオロプロポキシ基、ヘキサフルオロ-*iso*-プロポキシ基、1H、1H-ベンタフルオロプロブトキシ基、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブトキシ基、4, 4,

\* 4-トリフルオロブトキシ基等のフルオロアルコキシ基が挙げられる。

〔0021〕前記一般式〔I〕で表されるベンジン誘導体としては、具体的には、下記のNo. 1～No. 10の化合物等が挙げられる。

{0022}

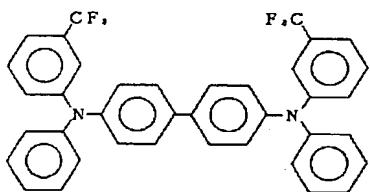
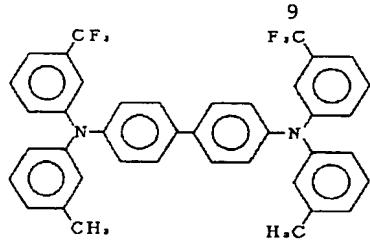
【化3】



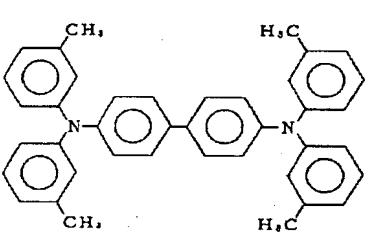
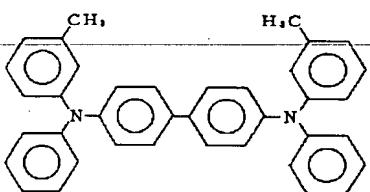
[0023]

[化4]

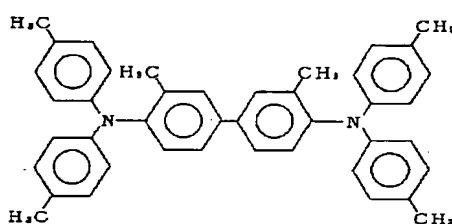
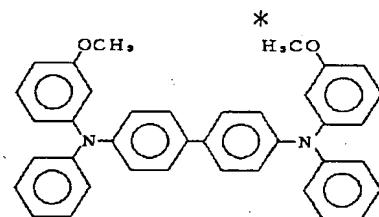
\* [0024]  
【化5】



10



20



[0025] 前記一般式〔II〕において、ハロゲン原子としては、例えば、塩素、臭素等が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基等が挙げられる。ジ低級アルキルアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等が挙げられる。ジアリールアミノ基としては、例えば、ジフェニルアミ

ノ基、ジトリルアミノ基等が挙げられる。ジアラキルアミノ基としては、例えば、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

[0026] 前記一般式〔II〕で表されるブタジエン誘導体としては、具体的には、下記のNo.11～No.16の化合物等が挙げられる。

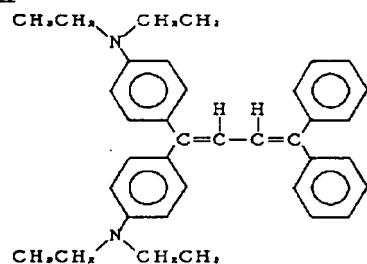
[0027]

【化6】

(7)

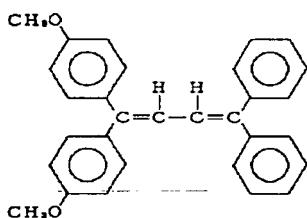
特開2001-33992

11

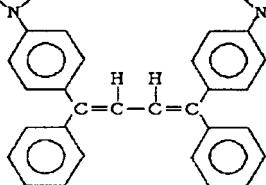


No. 11

12



No. 12

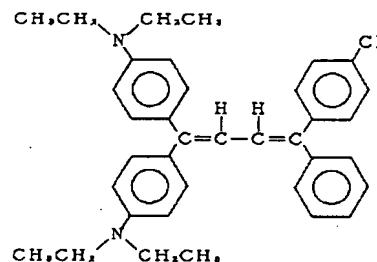
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-N+CH<sub>3</sub>      CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-N+CH<sub>3</sub>

No. 13

[0028]

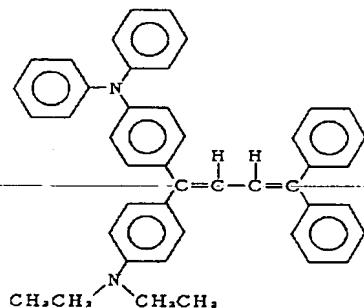
【化7】

13

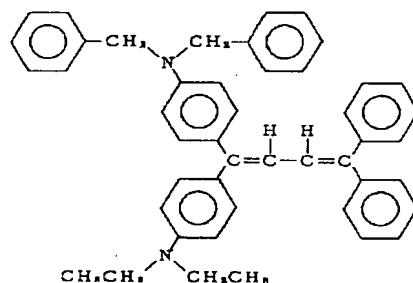


No. 14

14



No. 1-5



No. 1 6

【0029】本発明における光導電層に含まれる有機光導電性物質は、前記フタロシアニン組成物及び必要に応じて用いる電荷発生物質（電荷を発生する有機顔料）（両方で前者とする）と電荷輸送性物質（後者とする）とを混合して使用する場合（単層型の光導電層を形成する場合）には、後者／前者が重量比で10／1～2／1の割合で配合することが好ましい。

【0030】本発明における光導電層には、前記有機光導電性物質の他に、結合剤を配合することが好ましい。結合剤としては、絶縁性で、通常の状態で被膜を形成できる樹脂並びに熱及び／又は光によって硬化し、被膜を形成する樹脂であれば特に制限はなく、例えば、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエスチル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート共重合体、ポリエスチルカーボネート樹脂、ポリホルマール樹脂、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキサイド)、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、スチレン-アクリル系共重合体、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、メラミン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合

30 体、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルビラグリン、ポリビニルビレン等が挙げられる。また、熱及び／又は光によって架橋される熱硬化型樹脂及び光硬化型樹脂も使用することができる。これらの結合剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0031】結合剤を配合する場合の配合量は、前記本発明のフタロシアニン組成物及び必要に応じて用いる電荷発生物質と電荷輸送性物質の総量100重量部に対して、0～500重量部とすることが好ましく、30～50重量部とすることがより好ましい。

40 【0032】また、本発明における光導電層に前記結合剤を使用する場合には、必要に応じて、可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を添加することができる。可塑剤としては、例えば、ビフェニル、3,3',4,4'-テトラメチル-1,1'-ビフェニル、3,3'',4,4''-テトラメチル-p-ターフェニル、3,3'',4,4''-テトラメチル-m-ターフェニル、ハロゲン化バラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレート等が挙げられる。流動性付与剤としては、例えば、モダフロー50 (モンサントケミカル社製)、アクロナール4F (バズ

フ社製)等が挙げられる。ビンホール抑制剤としては、例えば、ベンゾイン、ジメチルタレート等が挙げられる。

【0033】酸化防止剤及び紫外線吸収剤としては、例えば、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2-(5-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2Hベンゾトリアゾール、アンチゲンFR(大内新興化学社製)等が挙げられる。これらの添加剤は、適宜選択して使用することができ、その使用量も適宜決定することができる。

【0034】本発明における光導電層が、電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型の光導電層を形成する場合において、電荷発生層には、前記フタロシアニン組成物及び必要に応じて電荷発生物質(電荷を発生する有機顔料)が含有され、電荷輸送層には、前記電荷輸送性物質が含有される。電荷発生層には、前記した結合剤、前記した添加剤等を添加することができる。結合剤の配合量としては、前記フタロシアニン組成物及び電荷発生物質の総量100重量部に対して、500重量部以下とすることが好ましい。また、添加剤の配合量としては、前記フタロシアニン組成物及び電荷発生物質の総量100重量部に対して、5重量部以下とすることが好ましい。電荷輸送層には、前記した結合剤等を添加することができる。結合剤の配合量としては、電荷輸送性物質100重量部に対して、500重量部以下とすることが好ましい。なお、電荷輸送性物質が低分子量の化合物の場合は、結合剤の配合量は、電荷輸送性物質100重量部に対して、50重量部以上含有させることが好ましい。

【0035】本発明における光導電層には、既知の結合剤、可塑剤、流動性付与剤、ビンホール抑制剤、酸化防止、紫外線吸収剤等の添加剤を使用することができる。

【0036】結合剤としては、絶縁性で、通常の状態で被膜を形成できる樹脂並びに熱及び/又は光によって硬化し、被膜を形成する樹脂であれば特に制限はなく、例えば、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート共重合体、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリホルマール樹脂、ポリ(2, 6-ジメチルフェニレンオキサイド)、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、スチレン-アクリル系共重合体、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、メラミン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル

-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピラゾリン、ポリビニルビレン等が挙げられる。また、熱及び/又は光によって架橋される熱硬化型樹脂及び光硬化型樹脂も使用することができる。これらの結合剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0037】可塑剤としては、例えば、ビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-1, 1'-ビフェニル、3, 3'', 4, 4''-テトラメチル-p-ターフェニル、3, 3'', 4, 4''-テトラメチル- $\alpha$ -ターフェニル、ハログン化バラフィン、ジメチルナフタリ、ジブチルタレート等が挙げられる。流動性付与剤としては、例えば、モダフロー(モンサントケミカル社製)、アクロナール4F(バズフ社製)等が挙げられる。ビンホール抑制剤としては、例えば、ベンゾイン、ジメチルタレート等が挙げられる。

【0038】酸化防止剤及び紫外線吸収剤としては、例えば、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2-(5-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2Hベンゾトリアゾール、アンチゲンFR(大内新興化学社製)等が挙げられる。これらの添加剤は、適宜選択して使用することができ、その使用量も適宜決定することができる。

【0039】本発明の電子写真感光体における光導電層の厚さは、5~50μmとすることが好ましい。光導電層として、電荷発生層及び電荷輸送層の複合型を使用する場合には、電荷発生層の厚さは、0.01~1μmとすることが好ましく、0.1~0.5μmとすることがより好ましい。電荷発生層の厚さが0.01μm未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難となる傾向があり、1μmを超えると、電子写真特性が低下する傾向がある。光導電層として、電荷発生層及び電荷輸送層の複合型を使用する場合には、電荷輸送層の厚さは、5~50μmとすることが好ましく、1.5~30μmとすることがより好ましい。電荷輸送層の厚さが5μm未満では、初期電位が低くなる傾向があり、50μmを超えると、感度が低下する傾向がある。

【0040】本発明の電荷発生層用塗液は、前記フタロシアニン組成物を有するものである。本発明の電荷発生層用塗液は、前記フタロシアニン組成物、必要に応じて用いる電荷発生物質及び上記した、結合剤、可塑剤、流動性付与剤、ビンホール抑制剤、酸化防止、紫外線吸収剤等の添加剤を、溶剤に均一に分散又は溶解させることにより作製することができる。

【0041】本発明の電荷発生層用塗液に使用される溶剤は、少なくとも水素結合をしない有機溶媒と水素結合できる有機溶媒をそれぞれ1種類以上を用いる。水素結合をしない有機溶媒として、例えば、飽和炭化水素系溶剤（n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘンタン等）、ハロゲン化炭化水素系溶剤（塩化メチレン、四塩化炭素等）等が上げられ、水素結合できる有機溶媒としてアルコール系溶剤（メタノール、エタノール、プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール等）、芳香族系溶剤（キレン、アニソール等）、ケトン系溶剤（シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等）、エーテル系溶剤（テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン等）などが挙げられる。これらの溶剤の沸点は、生産設備上の制約が少ない、30～150°Cの範囲に入るものが好ましい。

【0042】水素結合をしない有機溶媒は、飽和炭化水素系溶剤を使用することが好ましく、炭素数6以上の飽和炭化水素系溶剤を使用することがより好ましい。また、水素結合できる有機溶媒は、アルコール系溶剤を用いることが好ましく、特に生産性にかかる蒸発特性の観点から炭素数5個以下の1価飽和アルコールが好ましく、溶剤同士の相溶性を向上させるため炭素数5個以上の1価アルコールや2価のアルコール等を併用することが特に好ましい。また、ハロゲン化炭化水素系溶剤、芳香族系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤等の溶媒は、フタロシアニンの結晶を変化させる傾向が強い。これらの溶媒は水素結合をしない有機溶媒と水素結合できる有機溶媒それぞれ1種又は2種類以上を用いる。

【0043】本発明の電荷発生層用塗液に使用される溶剤の使用量は、前記フタロシアニン組成物及び必要に応じて用いる電荷発生物質及び上記した、結合剤、添加剤等の総量100重量部に対して、900～10000重量部とすることが好ましい。この使用量が900重量部未満では、好ましい電荷発生層の厚さの上限1μm以下の電荷発生層を形成するのが困難となる傾向があり、10000重量部を超えると、電荷発生層を均一に形成するのが困難となる傾向がある。また、全溶媒100重量部に含まれる水素結合をしない有機溶媒の好ましい比率は、1～60重量部、特に好ましくは5～50重量部であり、水素結合を有する有機溶媒の好ましい比率は、60～99重量部、特に好ましくは50～95重量部である。有機溶媒は塗工環境下で相溶している必要があり、相溶していないと塗工膜が荒れて感光体得性に劣る傾向がある。

【0044】本発明の電荷発生層用塗液溶剤に均一に分散又は溶解させるには、ボールミル、超音波、ホモジナイザ、ホモミキサ等を使用して分散又は溶解することができる。

【0045】本発明の電子写真感光体において、導電性基材上に、光導電層を形成する方法としては、例えば、前記本発明の電荷発生層用塗液を、導電性基材上に塗布し、乾燥する方法等が挙げられる。電荷発生層用塗液を、導電性基材上に塗布する場合の塗布方法としては、例えば、スピンコート法、浸漬塗工法等が挙げられる。スピンコート法としては、上記で得られた電荷発生層用塗液を用いて、回転数が500～4000rpmでスピンコーティングすることが挙げられ、また、浸漬塗工法としては、上記で得られた電荷発生層用塗液に、導電性基板を浸漬することが挙げられる。

【0046】電荷発生層及び電荷輸送層を形成する場合は、前記本発明の電荷発生層用塗液及び電荷輸送性物質と必要に応じて添加する結合剤等を上記溶剤に均一に溶解又は分散させた電荷輸送層用塗液を調整し、上記と同じにして導電性基材上に塗布し、乾燥して形成することができる。この場合、電荷発生層と電荷輸送層は、どちらを上層としてもよく、電荷発生層を二層の電荷輸送層ではさむようにすることもできる。

【0047】本発明の電子写真感光体は、更に、導電性基材のすぐ上に、薄い接着層又はバリア層を有していてもよく、表面に保護層を有していてもよい。

【0048】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

【0049】実施例1

〔電荷発生層用塗液の作製〕

Y型オキソチタニルフタロシアニン（SYNTEC製）の結晶1.6重量部、ポリビニルブチラール樹脂（エスレックBL-S（積水化学（株）製））0.9重量部、メラミン樹脂（ML365（日立化成工業（株）製））0.5重量部、メタノール10重量部、1-メトキシ-2-プロパノール60重量部及びシクロヘキサン30重量部を配合し、ボールミルで分散して電荷発生層用塗液を作製した。

【0050】〔電子写真感光体（A）及び（B）の作製〕アルコール可溶ポリアミド樹脂（M1276（日本リルサン（株）製商品名））27.6重量部、メラミン樹脂（ML2000（日立化成工業（株）製商品名、固形分50重量%））50.3重量部及び無水トリメリット酸（和光純薬工業（株）製）3.8重量部を、エタノール620重量部と1,1,2-トリクロロエタン930重量部に溶解して塗布液を作製した。得られた塗布液を、浸漬塗工法により、アルミニウム板（導電性基材、100mm×100mm×0.1mm）上に塗布し、140°Cで30分間乾燥して、厚さが0.3μmの下引き層を形成した。

【0051】次いで、実施例1で得られた電荷発生層用塗液（1）を、浸漬塗工法により、上記アルミニウム基板の下引き層上に塗布し、120°Cで10分間乾燥して、厚さが0.2μmの電荷発生層を形成した。次い

で、前記No.1の電荷輸送性物質15g、ポリカーボネット樹脂ユーピロンS-3000(三菱瓦斯化学(株)製)15g、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール1g、シクロヘキサン20g及びテトラヒドロフラン80gを配合して得られた塗布液を、浸漬塗工法により、上記アルミニウム基板の電荷発生層上に塗布し、100°Cで1時間乾燥して、厚さが20μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体(A)を作製した。同じ組成の電荷発生層用塗液を6ヶ月放置したものと同様\*

\*に電子写真感光体(B)を作製した。

【0052】実施例2~15

実施例1と同様に電荷子発生層用塗液の溶媒を表1に示す通りとし、電子写真感光体を作製した。

【0053】比較例1~15

実施例1と同様に電荷発生層用塗液の溶媒を表2に示す通りとし、電子写真感光体を作製した。

【0054】

【表1】

表 1

		溶 剂 1	重量部	溶 剂 2	重量部	溶 剂 3	重量部
実施例1	塗液1	1-メトキシ-2-プロパノール	60	シクロヘキサン	30	メタノール	10
実施例2	塗液2	1-メトキシ-2-プロパノール	40	シクロヘキサン	40	メタノール	20
実施例3	塗液3	1-メトキシ-2-プロパノール	65	ヒ-ヘキサン	25	エタノール	10
実施例4	塗液4	1-メトキシ-2-プロパノール	80	メチルシクロヘキサン	20	-	-
実施例5	塗液5	1-メトキシ-2-プロパノール	70	メチルシクロヘキサン	30	-	-
実施例6	塗液6	1-メトキシ-2-プロパノール	50	シクロヘキサン	30	エタノール	20
実施例7	塗液7	イソブタノール	80	シクロヘキサン	20	-	-
実施例8	塗液8	1-メトキシ-2-プロパノール	65	シクロヘキサン	15	イソブタノール	20
実施例9	塗液9	1-メトキシ-2-プロパノール	60	メチルシクロヘキサン	15	イソブタノール	25
実施例10	塗液10	1-メトキシ-2-プロパノール	50	メチルシクロヘンタン	20	イソブタノール	30
実施例11	塗液11	イソブタノール	70	トルエン	30	-	-
実施例12	塗液12	1-メトキシ-2-プロパノール	60	塩化メチレン	40	-	-
実施例13	塗液13	プロパノール	80	シクロヘキサン	20	-	-
実施例14	塗液14	プロパノール	70	トルエン	30	-	-
実施例15	塗液15	プロパノール	70	テトラヒドロフラン	10	シクロヘキサン	20

【0055】

【表2】

表 2

	溶 剂 1	重量部	溶 剂 2	重量部	溶 剂 3	重量部
比較例1	塗液16	1-メトキシ-2-プロパノール	80	テトラヒドロフラン	40	—
比較例2	塗液17	1-メトキシ-2-プロパノール	90	メタノール	10	—
比較例3	塗液18	1-メトキシ-2-プロパノール	80	エタノール	20	—
比較例4	塗液19	1-メトキシ-2-プロパノール	100	—	—	—
比較例5	塗液20	1-メトキシ-2-プロパノール	85	イソブタノール	15	—
比較例6	塗液21	イソブタノール	20	テトラヒドロフラン	65	メタノール
比較例7	塗液22	イソブタノール	20	テトラヒドロフラン	60	エタノール
比較例8	塗液23	イソブタノール	20	テトラヒドロフラン	80	—
比較例9	塗液24	イソブタノール	25	メチルエチルケトン	75	—
比較例10	塗液25	イソブタノール	20	メチルエチルケトン	55	エタノール
比較例11	塗液26	酢酸ブチル	25	メチルエチルケトン	65	エタノール
比較例12	塗液27	トルエン	80	シクロヘキサン	10	塩化メチレン
比較例13	塗液28	トルエン	75	キシレン	25	—
比較例14	塗液29	トルエン	60	塩化メチレン	40	—
比較例15	塗液30	キシレン	65	シクロヘキサン	35	—

【0056】得られた、それぞれの電荷発生層用塗液を用いた電子写真感光体(A)及び(B)の電子写真特性(感度、残留電位、暗減衰率)、塗工ムラ、風乾速度を測定し、結果を表3～表8に示した。なお、電子写真特性は、シンシア30HC(緑屋電気(株)製)を使用し、コロナ帯電方式で感光体を-650Vまで帶電させ、780nmの単色光を25mS電子写真感光体に露光し、測定を行った。上記の特性の定義は、以下の通りである。

【0057】感度(E<sub>1/2</sub>)：初期帶電電位-650Vを、露光0.2秒後に半減させるために要する、780nmの単色光の照射エネルギー量である。

残留電位(V<sub>r</sub>)：同波長の20mJ/m<sup>2</sup>の単色光を露光\*

\*し、露光0.2秒後に感光体の表面に残る電位である。暗減衰率(DDR<sub>t</sub>)は、感光体の初期帶電電位-650Vと、初期帶電後暗所t秒放置後の、表面電位V<sub>t</sub>(-V)を用いて、(V<sub>t</sub>/650)×100と定義した。

塗工ムラ：感光体上の電荷発生層の塗工状態を目視で判定した。

風乾速度：電荷発生層塗工後、風乾し、感光体が移動可能な状態になるまでの時間を測定した。

【0058】

【表3】

表 3 電子写真感光体(A)の写真特性

		感 度 (mJ/m <sup>2</sup> )	残 留 電 位 (-V)	暗 減 衰 率 (%)	塗 工 ム ラ (-)	風 乾 速 度 (s)
実施例1	塗液1	1.02	48	97	○	85
実施例2	塗液2	0.99	46	96	○	75
実施例3	塗液3	1.05	49	95	○	80
実施例4	塗液4	1.03	48	95	○	110
実施例5	塗液5	1.05	49	97	○	105
実施例6	塗液6	1.06	50	95	○	85
実施例7	塗液7	1	47	95	○	90
実施例8	塗液8	1.01	47	96	○	100
実施例9	塗液9	1.02	48	97	○	95
実施例10	塗液10	1.05	49	96	○	80

【0059】

【表4】

表 4 電子写真感光体(A)の写真特性

		感度 (mJ/m <sup>2</sup> )	残留電位 (-V)	暗減衰率 (%)	送エムラ (-)	風乾速度 (s)
実施例11	塗液11	1	47	97	○	120
実施例12	塗液12	1.08	51	95	○	90
実施例13	塗液13	1.05	49	97	○	70
実施例14	塗液14	1.01	47	98	○	105
実施例15	塗液15	1.08	51	95	○	60
比較例1	塗液16	1.08	51	95	○	120
比較例2	塗液17	1.01	47	96	△	180
比較例3	塗液18	1.02	48	96	△	160
比較例4	塗液19	1	47	97	△	230
比較例5	塗液20	1.01	47	96	△	180

[0060]

\* \* [表5]

表 5 電子写真感光体(A)の写真特性

		感度 (mJ/m <sup>2</sup> )	残留電位 (-V)	暗減衰率 (%)	送エムラ (-)	風乾速度 (s)
比較例6	塗液21	1.05	49	95	○	95
比較例7	塗液22	1.08	51	96	○	100
比較例8	塗液23	1.1	51	95	○	85
比較例9	塗液24	1.02	48	95	△	95
比較例10	塗液25	1.05	49	95	○	80
比較例11	塗液26	1.03	48	96	○	120
比較例12	塗液27	1.02	48	95	○	135
比較例13	塗液28	0.99	46	97	△	280
比較例14	塗液29	1.08	51	95	○	85
比較例15	塗液30	1.02	48	97	△	100

[0061]

\* \* [表6]

表 6 電子写真感光体(B)の写真特性

		感度 (mJ/m <sup>2</sup> )	残留電位 (-V)	暗減衰率 (%)	送エムラ (-)	風乾速度 (s)
実施例1	塗液1	1.01	47	96	○	85
実施例2	塗液2	1.01	47	96	○	75
実施例3	塗液3	1.02	48	95	○	80
実施例4	塗液4	1.01	47	95	○	110
実施例5	塗液5	1.05	49	97	○	105
実施例6	塗液6	1.02	48	96	○	85
実施例7	塗液7	1.05	49	94	○	90
実施例8	塗液8	1	47	95	○	100
実施例9	塗液9	1.03	48	96	○	95
実施例10	塗液10	1.02	48	95	○	80

[0062]

[表7]

表 7 電子写真感光体(B)の写真特性

		感度 (mJ/m <sup>2</sup> )	残留電位 (-V)	暗減衰率 (%)	塗工ムラ (-)	風乾速度 (s)
実施例11	塗液11	1.05	49	95	○	120
実施例12	塗液12	1.21	57	88	○	90
実施例13	塗液13	1.03	48	95	○	70
実施例14	塗液14	1.02	48	97	○	105
実施例15	塗液15	1.11	52	93	○	60
比較例1	塗液16	1.25	59	87	○	137
比較例2	塗液17	1.11	52	93	△	186
比較例3	塗液18	1.12	52	93	△	165
比較例4	塗液19	1.01	47	97	△	230
比較例5	塗液20	1.01	47	96	△	180

[0063]

\* \* [表8]

表 8 電子写真感光体(B)の写真特性

		感度 (mJ/m <sup>2</sup> )	残留電位 (-V)	暗減衰率 (%)	塗工ムラ (-)	風乾速度 (s)
比較例6	塗液21	1.35	63	84	○	95
比較例7	塗液22	1.33	62	85	○	105
比較例8	塗液23	1.44	68	81	○	85
比較例9	塗液24	1.43	67	80	△	100
比較例10	塗液25	1.52	71	81	○	85
比較例11	塗液26	1.33	62	82	○	115
比較例12	塗液27	1.32	62	85	○	140
比較例13	塗液28	1.12	52	92	△	295
比較例14	塗液29	1.55	73	77	○	90
比較例15	塗液30	1.05	49	93	△	100

[0064]

※荷発生層用塗液を用いた本発明の電子写真感光体は、高

【発明の効果】本発明の電荷発生層用塗液は、生産性、  
塗工性に優れ、長い塗液寿命を持つものであり、この電※

フロントページの続き

(72)発明者 東田 修

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 金子 進

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 崎尾 進

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎事業所内

F ターム(参考) 2H068 AA19 BA02 BA03 BA39 EA14

FA25

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADING TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**